

© EPODOC / EPO

PN - JP2001147223 A 20010529
 TI - COLUMN FILLER FOR ION CHROMATOGRAPHY
 FI - B01D15/04 ; C08J5/22+CFJ ; G01N30/48&Z ; B01J20/26&L
 PA - ORGANO KK
 IN - INOUE HIROSHI; YAMANAKA KOJI; SATO KOHEI
 AP - JP20000024538 20000201
 PR - JP20000024538 20000201; JP19990253588 19990907
 DT - I

© WPI / DERWENT

AN - 2001-592405 [67]
 TI - Column filler for ion chromatography, has mono or bimolecular film comprising amphipathic organic molecule having ion exchange group at one end and hydrophobic groups at other portions
 AB - JP2001147223 NOVELTY - The filler has monomolecular or bimolecular film formed on a base material. The film comprises amphipathic chain-like organic molecule having ion exchange group at one end and hydrophobic groups at other portions.
 - USE - For ion chromatography.
 - ADVANTAGE - The filler has excellent separation efficiency, reduces diffusion of treated ions and has high resolving power.
 - (Dwg.0/2)
 IW - COLUMN FILL ION CHROMATOGRAPHY MONO FILM COMPRISING AMPHIPATHIC ORGANIC MOLECULAR ION EXCHANGE GROUP ONE END HYDROPHOBIC GROUP PORTION
 PN - JP2001147223 A 20010529 DW200167 G01N30/48 012pp
 IC - B01D15/04 ;B01J20/26 ;C08J5/22 ;G01N30/48
 MC - J04-B01C
 - S03-E09C5
 DC - J04 S03
 PA - (JAOR) ORGANO CORP
 AP - JP20000024538 20000201
 PR - JP19990253588 19990907

© PAJ / JPO

PN - JP2001147223 A 20010529
 TI - COLUMN FILLER FOR ION CHROMATOGRAPHY
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a filler for ion chromatography eliminating the diffusion of ions to be treated into the packing material substantially and reducing the lowering of separation capacity caused by the diffusion of ions to be treated into the packing material and the migration between ion exchange groups of ions to be treated to realize high resolution ion chromatography.
 - SOLUTION: The filler for ion chromatography is constituted by providing a monomolecular or bimolecular membrane, which is formed by arranging amphipathic chain organic molecules each having an ion exchange group at least one end thereof and a hydrophobic part at the part other than the ion exchange group thereof by the hydrophobic interaction due to the hydrophobic parts, on a substrate as the uppermost layer. As the substrate, a general-purpose ion exchange resin is especially preferable. As the amphipathic chain organic molecule, one containing an azobenzene structure is especially preferable.
 I - G01N30/48 ;B01D15/04 ;B01J20/26 ;C08J5/22
 PA - JAPAN ORGANO CO LTD
 IN - YAMANAKA KOJI;INOUE HIROSHI;SATO KOHEI
 ABD - 20010309
 ABV - 200022
 AP - JP20000024538 20000201

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-147223
(P2001-147223A)

(43)公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
G 0 1 N 30/48
B 0 1 D 15/04
B 0 1 J 20/26
C 0 8 J 5/22 C F J

F I テーマコード*(参考)
G 0 1 N 30/48 Z 4 D 0 1 7
B 0 1 D 15/04 4 F 0 7 1
B 0 1 J 20/26 L 4 G 0 6 6
C 0 8 J 5/22 C F J

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願2000-24538(P2000-24538)
(22)出願日 平成12年2月1日 (2000.2.1)
(31)優先権主張番号 特願平11-253588
(32)優先日 平成11年9月7日 (1999.9.7)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004400
オルガノ株式会社
東京都江東区新砂1丁目2番8号
(72)発明者 山中 弘次
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内
(72)発明者 井上 洋
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内
(74)代理人 100092303
弁理士 三浦 進二

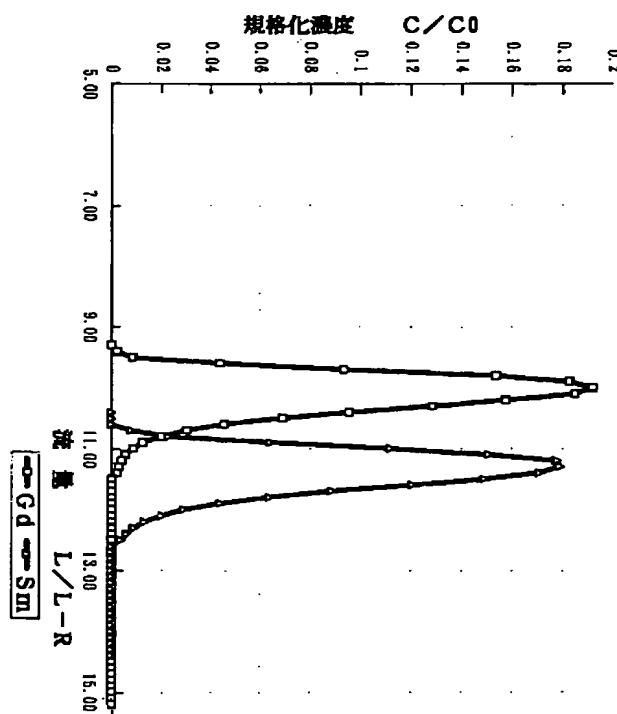
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イオンクロマトグラフィー用カラム充填剤

(57)【要約】

【課題】 被処理イオンの充填剤内部への拡散を実質的に無くし、被処理イオンの充填剤内部への拡散とイオン交換基間の泳動に起因する分離性能低下を低減させ、高分解能イオンクロマトグラフィーを実現するイオンクロマトグラフィー用充填剤を提供する。

【解決手段】 このイオンクロマトグラフィー用充填剤は、少なくとも一端にイオン交換基を有し、且つ、該イオン交換基以外の部分に疎水部分を有する両親媒性鎖状有機分子が、該疎水部分同士による疎水性相互作用によって配列してなる単分子膜又は二分子膜を最表層として基体上有するものである。上記基体としては、汎用のイオン交換樹脂が特に好ましい。上記両親媒性鎖状有機分子としては、アゾベンゼン構造を含むものが特に好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一端にイオン交換基を有し、且つ、該イオン交換基以外の部分に疎水部分を有する両親媒性鎖状有機分子が、該疎水部分同士による疎水性相互作用によって配列してなる単分子膜又は二分子膜を最表層として基体上有することを特徴とするイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオンクロマトグラフィー用カラム充填剤に関する。

【0002】

【従来の技術】イオンクロマトグラフィーは、分離カラム内に充填された充填剤よりなる固定相の一端側に、複数種のイオン解離性物質を含む原料液／試料液を注入し、その後、溶離液を展開させて各種イオン解離性物質の固定相での保持時間の相違を以て各種イオン解離性物質を分離／分析する技術であり、水中のイオン種の定量分析などの他、アミノ酸、抗生物質、希土類金属等の分離精製など、工業規模の分離精製技術としても広く用いられている。

【0003】上記工業規模の分離精製に用いられるイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤としては、合成高分子よりなるイオン交換樹脂が広く用いられている。イオン交換樹脂には、そのイオン交換基の極性から、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂があり、これらは更に、イオン交換基の酸性度又は塩基性度の強弱から、強酸性と弱酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性と弱塩基性陰イオン交換樹脂に分けられる。イオンクロマトグラフィーでは、これらのイオン交換樹脂を、その目的、使用条件によって適宜選択して、イオンクロマトグラフィー用カラム充填剤として使用している。

【0004】強酸性陽イオン交換樹脂としては、官能基にスルホン酸基($R-SO_3^- H^+$)を持ったもの、一方、弱酸性陽イオン交換樹脂としては、官能基にカルボン酸基($R-COO^- H^+$)、ホスホン酸基[$R-P(O)(O^- H^+)_2$]、ホスフィン酸基[$R-PH(O)(O^- H^+)$]、亜砒酸基($R-OAsO^- H^+$)、フェノキシド基($R-C_6H_4O^- H^+$)を持ったものなどがある。

【0005】強塩基性陰イオン交換樹脂は、第4級アンモニウム基($R-N^+ R_1 R_2 R_3$)又は第3級スルホニウム基($R-S^+ R_1 R_2$)を官能基として持つもので、第4級アンモニウム基の場合、その窒素原子に結合する基がアルキル基だけ(例えば、メチル基等だけ)の場合をI形、該窒素原子に結合する基の中にアルカノール基(例えば、 $-C_2H_4OH$ 等)を含む場合をII形といい、I形の方がII形よりやや強い塩基性度を示す。弱塩基性陰イオン交換樹脂は、官能基が第1～3級アミノ基であり、アミノ基の種類によって多数の種類が知られ

ている。

【0006】上述の様に、イオン交換樹脂はその酸性度又は塩基性度から、基本的に4種類に大別されるが、それらを構成する高分子母体としては、スチレン系、フェノール系、アクリル系、メタクリル系等の合成高分子が用いられ、その合成方法の違いによって、母体構造はゲル形、拡大網目ゲル形(ポーラス形)、MR形(マクロポーラス形)に区別される。

【0007】ゲル形イオン交換樹脂とは、例えば、スチレンとジビニールベンゼン(DVB)を、触媒と分散剤との共存下において共重合させて得られる三次元網目構造を有する共重合体に、官能基を導入して得られるイオン交換樹脂である。ポーラス形イオン交換樹脂とは、共重合体を膨潤し得る有機溶媒の存在下で共重合を行わせることで、生成する共重合体を膨潤拡大させ、共重合体内にゲル形に比較してより大きな空間(ゲルボロシティ)を持たせた共重合体を製造し、これに官能基を導入して得られるイオン交換樹脂である。MR形イオン交換樹脂とは、モノマーの溶剤であり且つ共重合体の沈澱剤として作用する有機溶媒の共存下で共重合を行わせることで、小さな球状ゲル粒子の集合体としての共重合体、即ち、該粒子間に巨大孔(マクロボア)を有する母体を製造し、これに官能基を導入して得られるイオン交換樹脂である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述の従来のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤では、被処理液中のイオンとイオン対を形成するイオン交換基が充填剤内部にも存在するために、被処理液中のイオンは充填剤表層でも吸着された後、逐次イオン交換基との結合と解離を繰り返しながら充填剤内部へ拡散していく。このイオンの充填剤内部への拡散の程度は、イオンクロマトグラフィーにおいて全く制御されておらず、同一種のイオンであっても、一定の充填剤固定相に保持される時間に分布を生じ、イオンクロマトグラフィーの分離性能(即ち、分解能)の低下の原因となっている。

【0009】また、従来のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤では、イオン交換基が分子レベルで密に配列されることはない。即ち、従来の充填剤では、アクリル系樹脂に代表される様に、その特定部位にイオン交換基を有するアクリル系モノマーとイオン交換基を有しないDVB等のモノマーとが共重合されるか、または、スチレン系樹脂に代表される様に、イオン交換基を持たないスチレンとDVB等のモノマーを共重合させて高分子母体を得た後、この高分子母体の特定部位にイオン交換基を導入して製造されているため、イオン交換基間には、モノマー又は母体高分子の構造に由来する一定の距離があり、イオン交換基が分子レベルにおいて密に充填された構造を取ることはできない。

【0010】このため、従来の充填剤では、イオンがそ

3

の固定相中を展開するに際して、一定以上の距離を持って存在するイオン交換基間を、溶離液溶媒分子に溶媒和された状態で泳動する過程が繰り返され、イオンの固定相中での展開の速さは、イオンとイオン交換基との親和性によって支配されるイオン結合の生成／解離に加えて、より不確定性の高い、溶媒和イオンのイオン交換基間泳動距離と泳動速度に依存しており、このこともイオンクロマトグラフィーの分離性能低下の原因となる。

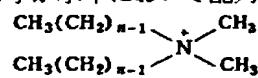
【0011】即ち、本発明の目的は、被処理イオンの充填剤内部への拡散を実質的に無くすと共に、被処理イオンの充填剤内部への拡散とイオン交換基間の泳動に起因する分離性能低下を低減させ、高分解能イオンクロマトグラフィーを実現するイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の従来のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤の問題点を解決すべく銳意研究を重ねた結果、両親媒性鎖状物質よりなる单分子膜又は二分子膜を最表層とすれば、被処理イオンの充填剤内部への拡散が実質的に無く、且つ、充填剤表面にイオン交換基が密に規則正しく配列した新規なイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤を調製することを見出し、本発明を完成したものである。

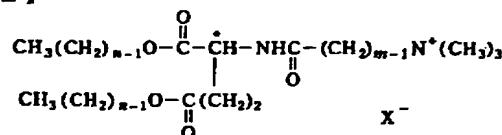
【0013】即ち、本発明は、少なくとも一端にイオン交換基を有し、且つ、該イオン交換基以外の部分に疎水部分を有する両親媒性鎖状有機分子が、該疎水部分同士による疎水性相互作用によって配列してなる单分子膜又は二分子膜を最表層として基体上に有することを特徴とするイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤を提供するものである。

【0014】本発明のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤は、両親媒性鎖状有機分子が水中において配列*

Br⁻

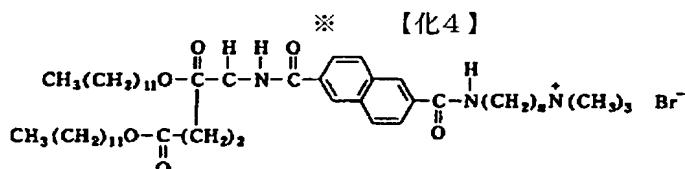
【0018】

【化2】

X⁻

40

【0019】



【0021】

【化5】

4

*してなる单分子膜又は二分子膜を充填剤の最表層とすることにより、被処理イオンの充填剤内部への拡散を実質的に無くし、且つ、充填剤表面にイオン交換基を密に規則正しく配列させて、被処理イオンの充填剤内部への拡散とイオン交換基間の泳動に起因する分離性能低下を低減させ、高分解能イオンクロマトグラフィーを実現する。

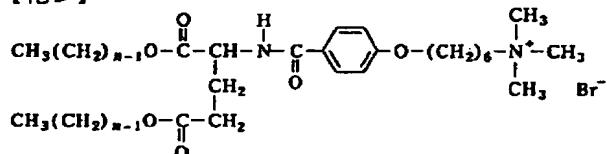
【0015】両親媒性物質とは、水分子等の溶媒分子との相互作用が弱い疎媒性基と相互作用が強い親媒性基とからなる一群の化合物類であり、例えば、長鎖アルコール類、長鎖カルボン酸類、セッケン、合成洗剤、染料、燐脂質などを例示することができる。両親媒性物質の中には、水等の水性溶媒中に分散すると、自己組織化して单分子膜又は二分子膜を形成するものがある。单分子膜又は二分子膜を形成する両親媒性物質は、一般に、その分子形状が鎖状の有機分子からなり、例えば、以下に示す様な、二本鎖型両親媒性化合物、一本鎖型両親媒性化合物、多鎖型両親媒性化合物、フルオロカーボン鎖型両親媒性化合物、分子両末端に親水基を有する両親媒性鎖状化合物、および、これらの複合型物質などがある。

【0016】二本鎖型両親媒性化合物としては、例えば、「化1」から「化13」の式で表される化合物類を挙げることができ、これらの中でも「化1」から「化11」の式で表される化合物類は、イオン交換基を有しており、本発明において両親媒性鎖状有機分子としても用いることができるものである。「化7」の式で「M」は、FeやCu等のN原子と共にキレート形成し得る金属元素を表す。なお、以下の化学式で*印は不齊炭素原子を表し、n、m、xは各式の物質を両親媒性とするに適当な正の整数を表す。

【0017】

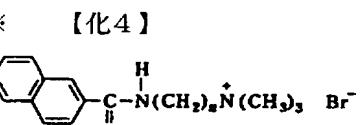
【化1】

※【化3】

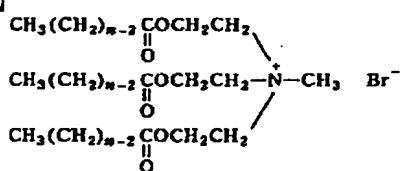


【0020】

【化4】

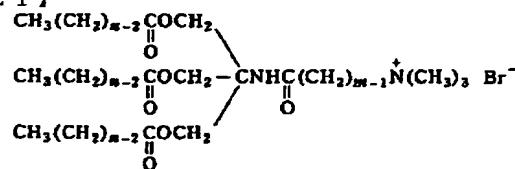


【化20】



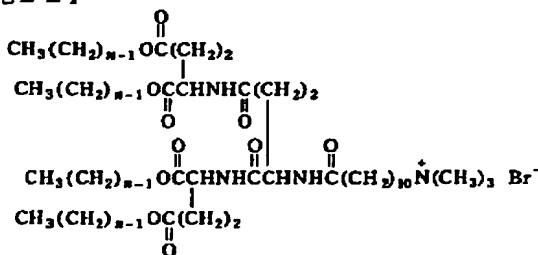
【0039】

【化21】

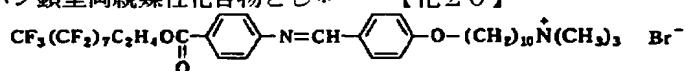


【0040】

【化22】

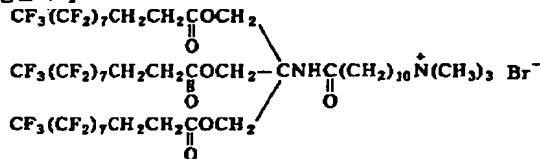


【0041】フルオロカーボン鎖型両親媒性化合物とし*



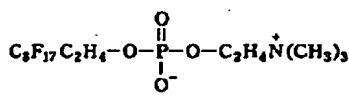
【0046】

【化27】



【0047】

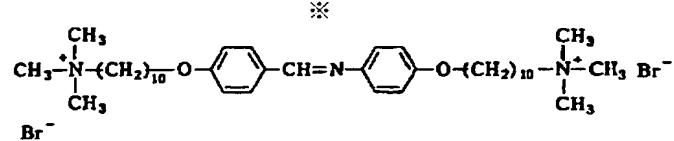
【化28】



30※【0048】分子両末端に親水基を有する両親媒性化合物としては、例えば、「化29」から「化36」の式で表される化合物類を挙げることができ、これらの中でも「化29」から「化31」、「化32」のa、b、e、f、g、「化33」、「化34」、「化36」の式で表される化合物類は、イオン交換基を有しており、本発明において両親媒性鎖状有機分子としても用いることができるものである。

【0049】

【化29】



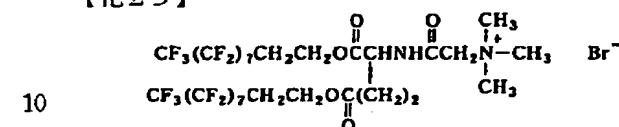
★ ★ 【化30】

【0050】

*では、例えば、「化23」から「化28」の式で表される化合物類を挙げることができ、これらの中でも「化23」から「化27」の式で表される化合物類は、イオン交換基を有しており、本発明において両親媒性鎖状有機分子としても用いることができるものである。

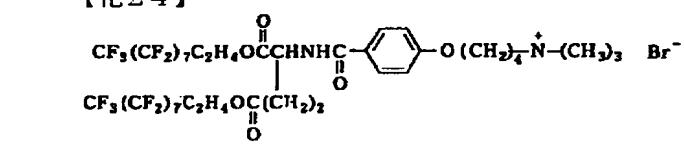
【0042】

【化23】



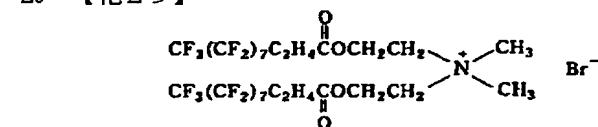
【0043】

【化24】



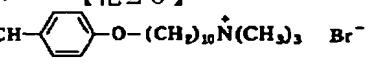
【0044】

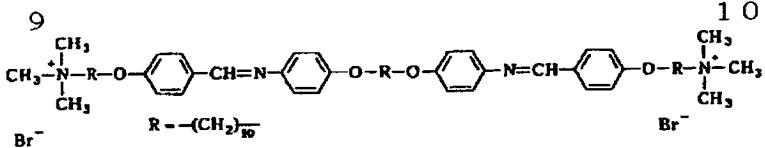
【化25】



【0045】

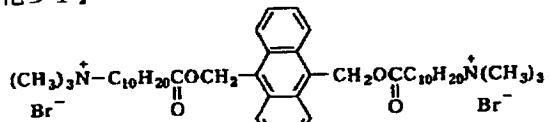
【化26】





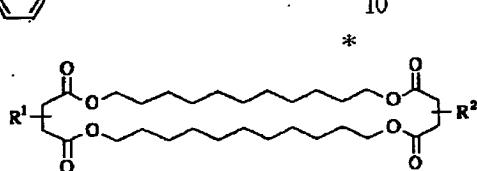
【0051】

【化31】



*【0052】

【化32】

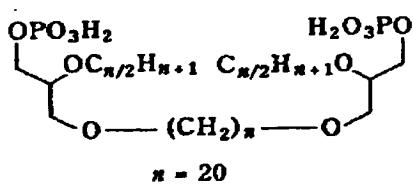


a $R^1 = R^2 = SO_3^- Na^+$
 b $R^1 = R^2 = S-CH_2-COO^- Na^+$
 c $R^1 = R^2 = S-CH_2-CH_2OH$
 d $R^1 = R^2 = S-CHOH-CH_2OH$
 e $R^1 = R^2 = S-CH_2-CH_2-NH_3^+ Cl^-$

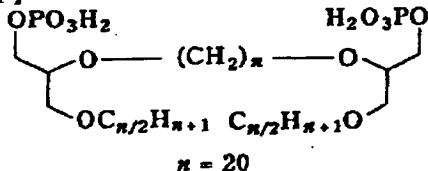
f $R^1 = R^2 = S-CH(COO^- Na^+) - CH_2-COO^- Na^+$
 g $R^1 = SO_3^- Na^+, R^2 = S-CH(COOH) - CH_2-COOH$

【0053】

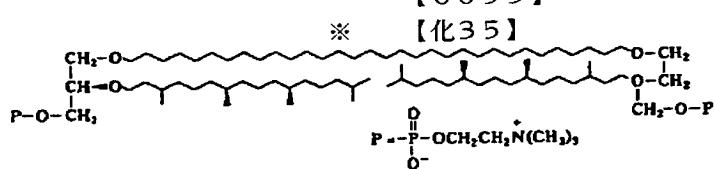
【化33】



※【化34】

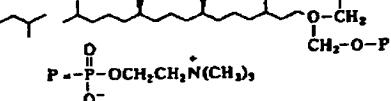


【0054】



【0055】

【化35】



【0056】

★ ★ 【化36】

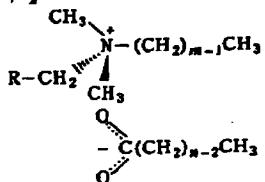


【0057】複合型両親媒性物質としては、例えば、「化37」、「化38」の式で表される物質類を挙げる。これの中でも「化38」の式で表される物質は、イオン交換基を有しており、本発明において両親媒性鎖状有機分子としても用いることができるものである。なお、「化38」の式で、縦方向にドットが並んでいるのは、2種の分子が水素結合により交互に配列していることを表し、NとHの間とOとHの間で水素結合を形成する。

【0058】

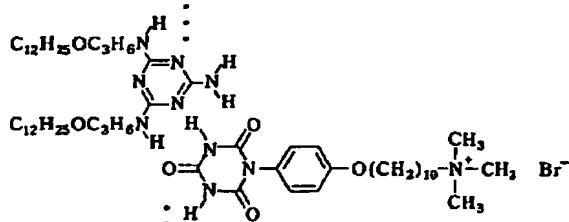
40

☆【化37】


 $m = n = 14: R = H$
 $m = n = 16: R = H$

【0059】
 【化38】

☆



【0060】なお、上記の両親媒性物質類の中で、本発明において両親媒性鎖状有機分子として用いることができるものとして挙げなかつたものは、水等の溶媒分子との相互作用が強い親媒性基が、イオン交換基でなかつたり、イオン交換基であつても分子内塩や2種の両親媒性鎖状有機分子相互の塩を形成しているものである。しかし、分子内塩や2種の両親媒性鎖状有機分子相互の塩を形成している場合は、温度やpH条件、イオン交換対象イオンの種類などによっては、解離してイオン交換能力を持つようになるので、この様な塩を形成している両親媒性鎖状有機分子も本発明において用いることができるものである。また、複数種の上に例示した様な両親媒性鎖状有機分子を混在させて用いた時に単分子膜又は二分子膜を形成することができ、且つ、用途に応じた望ましいイオン交換能を有するイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤を得ることができる限り、本発明においてかかる複数種の両親媒性鎖状有機分子を混在させて製造したイオン交換体を用いることが可能で、この場合はイオン交換基を有する両親媒性鎖状有機分子に加えてイオン交換基を有しない両親媒性鎖状有機分子類をも混在させて用いることができる。イオン交換基を有する両親媒性鎖状有機分子に加えてイオン交換基を有しない両親媒性鎖状有機分子類をも混在させてイオン交換体を製造した場合には、イオン交換体の最表層に存在するイオン交換基を有する両親媒性鎖状有機分子の疎水部分同士の疎水性相互作用による配列は疎になつたり間接的になつたりするが、請求項1に言う「該イオン交換基以外の部分に疎水部分を有する両親媒性鎖状有機分子が、該疎水部分同士による疎水性相互作用によって配列してなる単分子膜又は二分子膜を最表層」として形成することには相違無い。

【0061】単分子膜又は二分子膜が水中で形成された場合、その表面は親水性基が高密度に配列した構造を持ち、膜内部は、疎水性部が疎水性相互作用によって配列した構造を取る。この時、親水性基が、第4級アンモニウム基や、燐酸基、スルホン酸基などのイオン解離性官能基の場合であつても、対イオンがその電荷を打ち消す様に作用することもあることから、疎水性相互作用がイオン解離性官能基同士の電荷反発に打ち勝つて、イオン解離性親水性基の高密度配列を可能とし、場合によって*

*はイオン解離性親水性基の二次元最密充填に近い規則性の高い高密度配列をも可能にするものと考えられている。

10 イオン解離性官能基はイオン交換能を有しているので、イオン解離性官能基を親水性基として持つ両親媒性鎖状有機分子よりなる単分子膜又は二分子膜は、それ自身、分子レベルにおいて高密度に配列したイオン交換基を有するイオン交換体である。

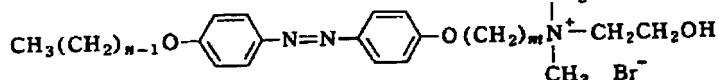
【0062】しかしながら、これまで両親媒性鎖状有機分子の単分子膜又は二分子膜は、生体膜のモデル物質として、水やイオンなどの移動現象などの研究対象とされてきたが、その物理的強度の弱さのために、イオンクロマトグラフィー用カラム充填剤として工業的に利用されることはなかった。

【0063】本発明のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤は、上記単分子膜又は二分子膜を、イオン交換樹脂や合成有機吸着剤などの有機体又はガラスや金属などの無機体、または、それらの複合体の基体に担持させ、あるいは更に、該上記単分子膜又は二分子膜の担持後において、単分子膜又は二分子膜を構成する両親媒性鎖状有機分子同士を、上記疎水性相互作用に加えて、水素結合及び／又は共有結合で結合させることにより、工業的使用に耐え得る物理強度を有するものとし、且つ、かかる単分子膜又は二分子膜を最表層とすることによって、被処理イオンの充填剤内部への拡散を実質的に無くし、且つ、充填剤表面にイオン交換基を密に規則正しく配列させて、被処理イオンの充填剤内部への拡散とイオン交換基間の泳動に起因する分離性能低下を低減させ、高分解能イオンクロマトグラフィーを実現することができるものである。

40 【0064】本発明において、両親媒性鎖状有機分子とは、水中において自己組織化し、単分子膜又は二分子膜を形成するものであれば、何ら限定されるものではないが、例えば、「化39」の式に示される様な、特に疎水性相互作用の緻密性及び規則性の高いアゾベンゼン化合物〔但し、n=6以上且つm=8以上が好ましく、n=8~16且つm=10~16がより好ましく、n=8且つm=10が特に好ましい〕を好適に用いることができる。

【0065】

【化39】



【0066】また、イオン交換基とは、イオン解離性の官能基でイオン交換能を有していれば特に限定されるものではないが、陽イオン交換基としては、スルホン酸基 ($\text{R}-\text{SO}_3-\text{H}^+$)、カルボン酸基 ($\text{R}-\text{COO}-\text{H}^+$)、ホスホン酸基 [$\text{R}-\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{H}^+)_2$]、ホスフィン酸基 [$\text{R}-\text{PH}(\text{O})(\text{O}-\text{H}^+)$]、亜砒酸基 ($\text{R}-\text{OAsO}-\text{H}^+$)、フェノキシド基 ($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{H}^+$)を、陰イオン交換基としては、第4級アンモニウム基 ($\text{R}-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$)、第3級スルホニウム基 ($\text{R}-\text{S}^+\text{R}_1\text{R}_2$)、第1～3級アミノ基を好適に用いることができる。これらのイオン交換基は、上記両親媒性鎖状有機分子の少なくとも一端に結合されている。一般に、分子両末端にイオン交換基を有する両親媒性鎖状物質は単分子膜を、分子の一端にイオン交換基を有する両親媒性鎖状物質は二分子膜を形成する。本発明においては、両親媒性鎖状有機分子が形成する膜が、単分子膜であっても二分子膜であっても、目的とする表面電荷密度の高いイオン交換体の形のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤を得ることができる。

【0067】単分子膜又は二分子膜を担持させる基体としては、目的に応じてその材質、形状などを選択することができ、特定の基体に限定されるものではないが、例えば、汎用のイオン交換樹脂、有機繊維、合成有機吸着剤などの有機体や、ガラス、金属などの無機体、または、それらの複合体を用いることができる。

【0068】

【発明の実施の形態】以下、本発明のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤の製造法を中心にして発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0069】上記の様な基体に単分子膜又は二分子膜を担持させる一方法としては、基体の表面を高分子電解質の薄膜で被覆した後、単分子膜又は二分子膜をイオン結合によって担持させる方法がある。即ち、基体の表面に、例えば、ポリエチレンイミンやポリスチレンスルホン酸などの高分子電解質の薄膜を単独又は交互に被覆した後、該被覆基体を浸漬した水中に両親媒性鎖状有機分子を分散させて、該被覆基体上にイオン結合により単分子膜又は二分子膜を担持させて、イオンクロマトグラフィー用カラム充填剤を得る。

【0070】一方、基体そのものがイオン交換基を有する場合は、上記の高分子電解質薄膜による基体の被覆は行ってもよいが必ずしも必要ではない。即ち、イオン交換基を有する基体を浸漬した水中に両親媒性鎖状有機分子を分散させて、該基体上にイオン結合により単分子膜又は二分子膜を担持させて、イオンクロマトグラフィー*

*用カラム充填剤を得る方法を用いることができる。このような基体の若干の例としては、球状や粒子状イオン交換樹脂粒、イオン交換膜、イオン交換繊維等の汎用のイオン交換樹脂類が挙げられる。

【0071】単分子膜又は二分子膜を担持させる基体としては、汎用のイオン交換樹脂類を用いるのが好適である。この場合、単分子膜又は二分子膜は、自身の持つイオン交換基と、基体となるイオン交換樹脂の持つイオン交換基との間に形成されるイオン結合によってイオン交換樹脂に担持される。上述の様に、従来のイオン交換樹脂表面では、イオン交換基が分子レベルにおいて密に配列された構造とはなっていない。このため、単分子膜又は二分子膜のイオン交換樹脂に結合する側の表面に在る全てのイオン交換基が、イオン結合に与ることはない。単分子膜又は二分子膜のイオン交換基の内的一部が、基体となるイオン交換樹脂のイオン交換基とイオン結合を形成してアンカーとなり、両親媒性鎖状有機分子の疎水部が疎水性相互作用によって配列することにより、基体となるイオン交換樹脂表面に単分子膜又は二分子膜が形成され、工業的使用に耐え得る物理強度を持ったイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤を得ることができる。

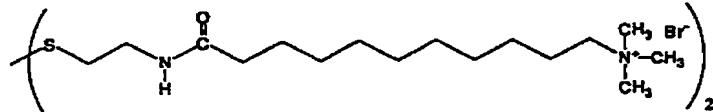
【0072】基体となる汎用のイオン交換樹脂としては、担持させようとする単分子膜又は二分子膜が持つイオン交換基と逆の極性を持つイオン交換基を有する樹脂が選ばれる。即ち、上記単分子膜又は二分子膜がスルホン酸基 ($\text{R}-\text{SO}_3-\text{H}^+$)、カルボン酸基 ($\text{R}-\text{COO}-\text{H}^+$)、ホスホン酸基 [$\text{R}-\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{H}^+)_2$]、ホスフィン酸基 [$\text{R}-\text{PH}(\text{O})(\text{O}-\text{H}^+)$]、亜砒酸基 ($\text{R}-\text{OAsO}-\text{H}^+$)、フェノキシド基 ($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{H}^+$)などの陽イオン交換基を有する場合、基体となるイオン交換樹脂としては陰イオン交換樹脂が用いられ、また、上記単分子膜又は二分子膜が第4級アンモニウム基 ($\text{R}-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$)、第3級スルホニウム基 ($\text{R}-\text{S}^+\text{R}_1\text{R}_2$)、第1～3級アミノ基などの陰イオン交換基を有する場合は、基体となるイオン交換樹脂としては陽イオン交換樹脂が用いられる。基体となる汎用のイオン交換樹脂は、単分子膜又は二分子膜のイオン交換基と逆の極性のイオン交換基を有するイオン交換樹脂であれば、その形状や銘柄は特に限定されるものではない。

【0073】イオン交換樹脂を基体とする方法では、目的に応じて球状、粒子状、フレーク状、膜状、繊維状などからその形状を選択すれば良く、また、その銘柄も目的に応じて適宜に選定すれば良い。陰イオン交換樹脂としては、例えば、ローム・アンド・ハース社製のアンバ

ーライト IRA 400、同 IRA 402 BL、同 IRA 900などを、陽イオン交換樹脂としては、例えば、ローム・アンド・ハース社製のアンバーライト IR 120 B、同 IR 124、同 200 CTなどを好適に用いることができる。

【0074】また、合成有機吸着剤、有機纖維などの有機体や、ガラス、金属などの無機体、または、それらの複合体を基体とする場合に、単分子膜又は二分子膜を担持させる別の方法としては、基体表面に両親媒性鎖状有機分子を共有結合によって結合する方法がある。例えば、第一級アミノ基を有する弱塩基性イオン交換樹脂（一種の合成有機吸着剤）とカルボキシル基を有する両親媒性鎖状有機分子とを反応させ、形成されるアミド基を介して両者を共有結合で結合させて、基体表面を両親媒性鎖状有機分子で修飾した後、該表面修飾基体を浸漬した水中に両親媒性鎖状有機分子を分散させて基体上に単分子膜又は二分子膜を形成・担持させる方法や、第三級アミノ基を有する弱塩基性イオン交換樹脂とハロゲン原子を有する両親媒性鎖状有機分子とを四級化反応により共有結合で結合させて、基体表面を両親媒性鎖状有機分子で修飾した後、該表面修飾基体を浸漬した水中に両親媒性鎖状有機分子を分散させて基体上に単分子膜又は二分子膜を形成・担持させる方法が挙げられる。

【0075】単分子膜又は二分子膜を基体に担持させる更に別の方法としては、基体となる合成有機吸着剤、有機纖維などの有機体、または、ガラス、金属などの無機体の表面を、金及び／又は銀で被覆した後、該被覆基体を浸漬した水中に硫黄原子を含有する両親媒性鎖状有機分子を分散させて、該被覆基体上に、金及び／又は銀と*



【0077】また、基体にγ線や加速電子線等の放射線を照射してラジカルを生成させ、両親媒性鎖状有機分子を該基体の表面にラジカル反応を利用して導入する方法を探ることもできる（特願2000-23407号）。この場合、用い得る基体としては、例えば、表面をシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤などで修飾した、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト等の金属酸化物類や、マイカ、タルク、モンモリロナイト等の粘土鉱物類や、活性炭、炭素纖維等の無機炭素材料等の如く、表面に有機基を導入した表面修飾無機化合物類、並びに、ポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン単独重合体類、オレフィン同士の共重合体類、オレフィン類と他の重合性单量体との共重合体類等のオレフィン系重合体類を始めとする各種の有機高分子化合物類が挙げられ、また、用い得る両親媒性鎖状有機分子としては、例えば、ラジカルとの反応性を有する官能基として、チ※50

* 硫黄の結合によって単分子膜又は二分子膜を担持させる方法がある〔金及び／又は銀と硫黄の結合については、例えば、荒牧国次、「自己集合膜による銅の腐食防止」、表面、V o 1. 36, N o. 5 (1998)、および、近藤敏啓、魚崎浩平、「金－イオウ結合の利用：自己組織化单分子膜 (SAM)」、化学と工業、第52卷、第7号 (1999) 参照〕。この方法において、単分子膜又は二分子膜を担持させる基体としては、目的に応じてその材質、形状などを選択することができ、特定の基体に限定されるものではないが、例えば、粒径0.2～1 mmの球状ガラスビーズなどが、価格も安く、且つ、製造されるイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤のカラムへの充填に適しており、好適である。このような基体に金及び／又は銀を被覆させる方法は、製造されるイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤が工業的使用に耐え得る物理強度を持てば特に制限されるものではないが、例えば、メッキ法、真空蒸着法などを用いることができる。金及び／又は銀で被覆した基体に担持させる硫黄原子を含有する両親媒性鎖状有機分子は、硫黄原子が金及び／又は銀と容易に結合を形成できるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、「化40」の式に示す様なビス(11-トリメチルアンモニオウンデカノイルアミノエチル)ジスルフィドのハロゲン塩などを好適に用いることができる。なお、被覆用素材として白金、銅なども用いることができるが、コストや耐酸化性などの面で、上記の金及び／又は銀が好ましい。

【0076】

【化40】

※オール基、ジスルフィド基、ジチオカルバメート基、ハロゲン化炭素基（少なくとも1個のハロゲン-炭素結合を含む基）、ニトロキシル基、エチレン基、スチリル基、α, β-不飽和カルボニル基等の不飽和二重結合を含む基、ブタジエン等のポリエン等の共役二重結合を含む基、アセチレンやジアセチレン等の不飽和三重結合を含む基等を有するものなどが挙げられるが、それらの具体例としては、「化23」～「化28」及び「化36」の式で示される弗化炭素基を有する両親媒性物質類や「化40」の式で示されるビス-(11-トリメチルアンモニオウンデカノイルアミノエチル)ジスルフィドのハロゲン塩等のジスルフィド基を含む両親媒性物質類が挙げられる。

【0078】基体に担持させた単分子膜又は二分子膜の物理強度を更に向上させるには、単分子膜又は二分子膜を構成する両親媒性鎖状有機分子同士を、疎水部による疎水性相互作用に加えて、更に水素結合及び／又は共有

結合で結合させるのが好適である。

【0079】両親媒性鎖状有機分子中に含有させて水素結合を形成し得る基又は結合としては、アミド基、ウレア結合、ウレタン結合等を用いることができる。上記ビス(11-トリメチルアンモニオウンデカノイルアミノエチル)ジスルフィドのハロゲン塩は、アミド基が分子間で水素結合を形成し、イオンクロマトグラフィー用カラム充填剤の物理強度を向上させる例である。

【0080】一方、共有結合を形成させるには、エチレン基、スチリル基、 α 、 β -不飽和カルボニル基等の不飽和二重結合を含む基や、ブタジエン等のポリエン等の共役二重結合を含む基、アセチレン、ジアセチレン等の不飽和三重結合を少なくとも一つ含む基などを両親媒性鎖状有機分子の一部に導入しておいて、加熱及び/又は光や放射線の照射及び/又はラジカル開始剤の添加を行って共有結合を生成させる。

【0081】これらの結合生成のための官能基を導入する部位は、特に限定されないが、単分子膜又は二分子膜の物理強度をより高めるためには、基体との結合部位になるべく近い部位に導入されることが好ましい。

【0082】上述の様に、両親媒性鎖状有機分子によって形成される単分子膜又は二分子膜では、その表面において、イオン交換基が二次元最密充填に近い規則性の高い高密度配列した構造をとり、且つ、その内部においては、両親媒性鎖状有機分子の疎水部分が疎水性相互作用によって配列した疎水層を形成する。本発明によるイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤は、両親媒性鎖状物質よりなる単分子膜又は二分子膜を充填剤表面に有しているので、その最表層は分子レベルでただ一層の二次元最密充填に近い規則性の高い高密度配列されたイオン交換基層となり、その直下には、両親媒性鎖状有機分子の疎水部分が疎水性相互作用によって配列した高度な疎水性層を有している。このため、本発明のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤では、被処理イオンは、充填剤最表層にのみ吸着され、イオン交換基層直下に存在する上記疎水性層のために充填剤内部へ拡散することが実質的に無く、イオンクロマトグラフィーの分離性能を低下させることはない。また更に、溶離液による展開の際には、被処理イオンは、高い規則性を持って二次元配列したイオン交換基層上を、イオン結合の生成解離を繰り返しながら移動することになるので、従来のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤において分離性能低下の一因となっていた、一定以上の距離を置いて存在するイオン交換基間の被処理イオンの泳動が排除され、高分解能のイオンクロマトグラフィーを実現することができる。

【0083】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これらに本発明は限定されるものではない。なお、Lはリットルを表す。また、図1と図2で「L/L

-L」は、カラム充填剤1リットル当たり流した溶離液のリットル数を表し、「規格化濃度」とは、溶出液中の成分濃度(C)を原液中の該成分濃度(C0)で除して規格化した濃度である。

【0084】製造例1

本製造例は、イオン交換樹脂粒表面にp-(10-(4-スルホフェノキシ)デシルオキシ)-p'-オクチルオキシアゾベンゼンの二分子膜をイオン結合を介して担持したイオン交換体の製造例である。以下の実施例1において、このイオン交換体を陽イオン交換体として用いた。

【0085】〔1〕p-(10-(4-スルホフェノキシ)デシルオキシ)-p'-オクチルオキシアゾベンゼンのナトリウム塩の製造

上記化合物の製造は、以下の1)~4)の4工程にて行った。

【0086】1) p-オクチルオキシアニリン塩酸塩の製造

100Lの反応器に水酸化カリウム(純度85%)29モルとエタノール50Lを投入し、均一に溶解させた後、p-アセチルアミノフェノール27モルと臭化オクチル27モルを加え、加熱還流下8時間反応させた。室温に冷却後、析出した臭化カリウムを沪別し、沪液に35%濃塩酸15Lを加え、加熱還流下9時間反応させた。得られた溶液を濃縮して室温に冷却することで生じた結晶を沪別し、酢酸エチルから再結晶した。収率は、53%であった。

【0087】2) p-(オクチルオキシ)-p'-ヒドロキシアゾベンゼンの製造

300Lの反応器にp-オクチルオキシアニリン塩酸塩14モル、アセトン50L、水50L、35%濃塩酸30モルを投入し、均一に溶解させた後、5°C以下に冷却した。この溶液に亜硝酸ナトリウム15モル、水10Lよりなる亜硝酸ナトリウム水溶液を徐々に添加した。別途、水酸化カリウム(純度85%)15モルと炭酸カリウム15モルを水溶液とし、フェノール15モルを溶解させて5°C以下に冷却して、先に得られた溶液に徐々に添加した。10°C以下で4時間攪拌した後、濃塩酸によりpHを3に調整し、生じた固形物を沪別し、十分に水洗した後、ベンゼンから再結晶した。収率は、70%であった。

【0088】3) p-(10-ブロモデシルオキシ)-p'-オクチルオキシアゾベンゼンの製造

100Lの反応器に水酸化カリウム(純度85%)10モルとエタノール40Lを投入し、均一に溶解させた後、p-(オクチルオキシ)-p'-ヒドロキシアゾベンゼン9モルとジブロモデカン46モルを加え、加熱還流下6時間反応させた。室温に冷却後、析出した固形物を沪別し、ヘキサンで洗浄後水洗を行なった。得られた50固形物を精製するため、ベンゼン-エタノール(容積比

1:1) 混合溶媒より再結晶した。収率は、70%であった。

【0089】4) p-(10-(4-スルホフェノキシ)デシルオキシ)-p'-オクチルオキシアゾベンゼンのナトリウム塩の製造

水酸化カリウム(純度85%)600ミリモルをエタノールに溶解させた後、p-(10-プロモデシルオキシ)-p'-オクチルオキシアゾベンゼン550ミリモルとp-フェノールスルホン酸のナトリウム塩550ミリモルを加え、加熱還流下8時間反応させた。室温に冷却後、析出した固体物を沪別し、ヘキサンで洗浄し、更にベンゼン-エタノール(容積比1:1)混合溶媒より再結晶した。収率は、63%であった。

【0090】〔2〕イオン交換体の製造

以上の様にして製造したp-(10-(4-スルホフェノキシ)デシルオキシ)-p'-オクチルオキシアゾベンゼンのナトリウム塩200ミリモルを水20Lに分散させ、次いで強塩基性陰イオン交換樹脂であるアンバーライトIRA402BLの100g(乾燥重量)をこの分散液に20分間浸漬し、沪別後水洗し、p-(10-(4-スルホフェノキシ)デシルオキシ)-p'-オクチルオキシアゾベンゼンよりなる二分子膜を最表層とするイオン交換体を得た。

【0091】実施例1

製造例1の様にして調製された両親媒性鎖状物質よりなる二分子膜を最表層とするイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤を用いて希土類金属の分離精製を行った。内径20mmのカラムに、製造例1で調製されたイオン交換体をカラム充填剤として層高478mm(充填剤湿潤体積150mL)で充填した。1N塩酸を通液して充填剤をH形とした後、1N硫酸第一鉄水溶液でFe²⁺形に変換した。続いて、希土類金属ガドリニウムとサマリウム(モル比1:1)を含有する塩酸酸性でpH1.5の1%(ガドリニウム+サマリウム合計重量%)水溶液を15mL通液して、希土類金属イオンを吸着させた後、カラムを40℃に保温しながら溶離液[pH8.5の0.5%エチレンジアミン四酢酸(EDTA)ア

10

20

30

ンモニウム塩水溶液]をSV=1で通液して、ガドリニウムとサマリウムを分離精製して、図1の溶出曲線を表す溶離図を得た。図1は、本発明のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤によって、希土類金属(ガドリニウムとサマリウム)が良好に分離精製できることを実証するものであった。

【0092】比較例1

実施例1との比較のために、イオンクロマトグラフィー用カラム充填剤に、アンバーライトIR120Bを用いた他は、実施例1と同様の条件で希土類金属(ガドリニウムとサマリウム)の分離精製を行い、図2の溶出曲線を表す溶離図を得た。図1に示した実施例1の溶離図と比較して図2の溶離図を見ると、本比較例では低い分離性能しか得られなかつたことが分かる。

【0093】

【発明の効果】本発明によれば、両親媒性鎖状有機分子の配列してなる単分子膜又は二分子膜を最表層とするイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤が提供される。このカラム充填剤を用いれば、該単分子膜又は二分子膜を最表層とすることによって被処理イオンの充填剤内部への拡散を実質的に無くし、且つ、イオン交換基を密に規則正しく配列させた充填剤表面によって、被処理イオンの充填剤内部への拡散とイオン交換基間の泳動に起因する分離性能低下を低減させ、高分解能イオンクロマトグラフィーを実現することができる。

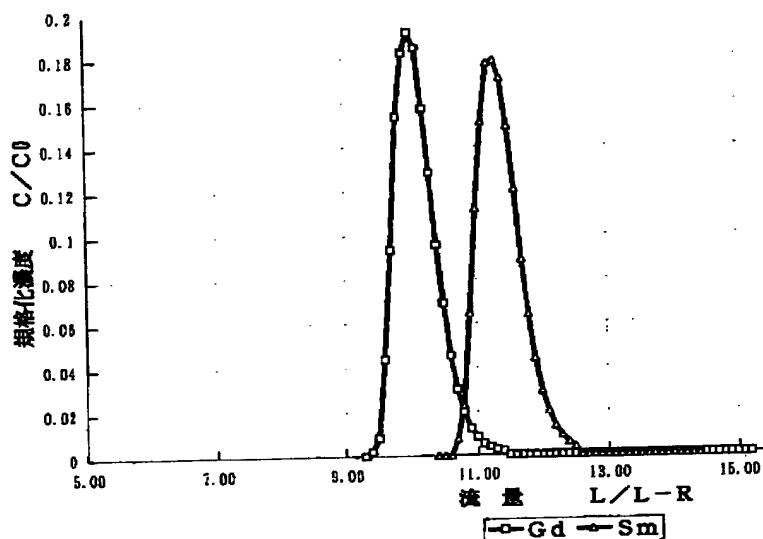
【0094】本発明のイオンクロマトグラフィー用カラム充填剤は、イオンクロマトグラフィー分析装置、回分式分取クロマト分離装置、擬似移動層式クロマト分離装置、遮断弁を有する3成分以上分離擬似移動層式クロマト分離装置等の各種のクロマト装置のカラムに充填して用いることができる。

【図面の簡単な説明】

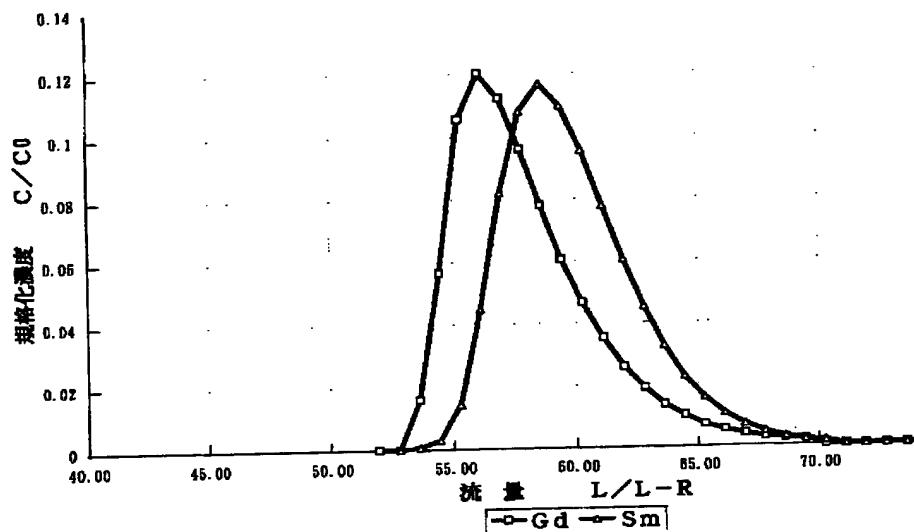
【図1】図1は、本発明の実施例1における溶出曲線を表す溶離図である。

【図2】図2は、比較例1における溶出曲線を表す溶離図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 康平
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内

Fターム(参考) 4D017 AA01 AA03 AA11 AA13 BA03
BA13 CA14 CA17 CB01 DA03
DB02
4F071 AA69 AH02 FA03 FC01 FC02
4G066 AB05B AB09B AB15B AB19B
AB21B AE04B AE05B AE10B
AE19C BA50 DA07 EA01
FA12